

# 相間移動触媒を用いたアルコール類の KMnO<sub>4</sub>による酸化反応

花屋 馨・山内 計一\*・佐々木 克敬\*\*

宮城教育大学附属理科教育研究施設・日本大学山形高等学校\*

官城県柴田高等学校\*\*

## 1. はじめに

高校化学実験として、アルコールの酸化はどの教科書でもとりあげているテーマの一つである。第一級アルコールはアルデヒドに、第二級アルコールはケトンになることが記されており、教科書実験<sup>1)</sup>の多くはメタノールの銅触媒による酸化、エタノールもしくは2-プロパノールのニクロム酸カリウムによる酸化について記載されている。これらの実験にとりあげられているアルコールおよび酸化生成物はいずれも水に溶けやすいものである。ところで、1-ペンタノール、1-ドデカノール、コレステロールなどのような水に難溶、もしくはほとんど不溶なアルコールも化学、家庭科あるいは保健体育科などの教科書に記されている。そこで、著者らは、このような水に難溶あるいは不溶なアルコールもメタノールやエタノールと同様に、酸化されると相当するアルデヒドやケトンになることを示すための実験法について検討した。高校化学の教科書には、逆性セッケンなどの界面活性剤についても記載されていることも考慮し、アルコール類の酸化反応への相間移動触媒の利用を検討することにした。なお、酸化剤として、教科書ではニクロム酸カリウムを用いた実験のみが示されているが、ニクロム酸カリウムよりも過マンガン酸カリウムの方が酸化反応における色調変化がはっきりしており、また、環境化学的に見ても過マンガン酸カリウムの方がニクロム酸カリウムより問題が少ないことから過マンガン酸カリウムを用いることにした。

---

Kaoru HANAYA, Keiichi YAMAUCHI, Katsunori SASAKI:

Oxidation of Alcohols by KMnO<sub>4</sub> in the Presence of the Phase transfer Catalyst.

## 2. 試薬と実験方法

### 2-1. 試薬

試薬はいずれも試薬一級品を用いた。

アルコール試料: 水に難溶あるいは不溶の1価の第1アルコールとして、1-ブタノール、1-ペンタノール、ユードデカノール、ベンジルアルコールおよび2-フェニルエタノールをとりあげた。また、第2アルコールとしては、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-フェニルエタノール、コレステロールおよびコレスタノールをとりあげて検討した。

有機溶媒: 相間移動触媒を用いる有機化合物の酸化反応では、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサンなど水に溶けない有機溶媒が用いられる。過マンガン酸カリウムによる酸化反応ではトルエンを用いる方法も報告されているが<sup>2)</sup>、反応条件により芳香環の側鎖が酸化されることがあるので、本実験ではトルエンを用いないことにした。また、溶媒の毒性および揮発性を考慮し、一部の実験を除いてヘプタン(沸点98℃)を用いることにした。

過マンガン酸カリウム水溶液: 酸化反応の進みぐあいを $MnO_4^-$ の色調変化で確かめることとして、反応条件および確認条件などを調べるために、 $2 \times 10^{-2}$ 、 $3 \times 10^{-2}$ 、および $10 \times 10^{-2} mol \cdot dm^{-3}$ の濃度溶液を調製して検討した。

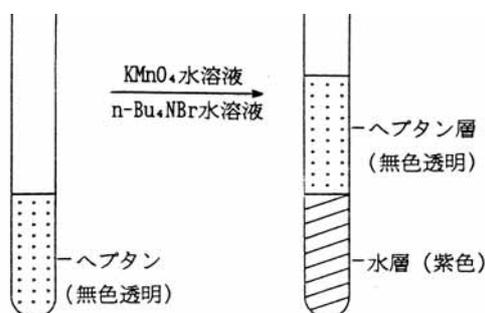
相間移動触媒: テトラ n-ブチルアンモニウムブロマイド( $n-Bu_4NBr$ )、塩化フェニルトリメチルアンモニウム( $C_6H_5(CH_3)_3NCl$ )およびハイアミン液(逆性セッケン液)として市販されている塩化ベンゼトニウム( $C_{17}H_{42}NO_2Cl$ )について、それぞれの0.1%水溶液を用いて検討した。

2,4-ジニトロフェニルヒドラジンのリン酸(85%)溶液: $0.1 mol \cdot dm^{-3}$ 濃度溶液を調製した<sup>3)</sup>。

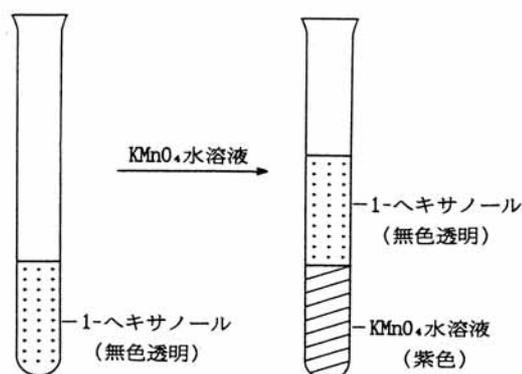
硫酸: $6 mol \cdot dm^{-3}$ 濃度水溶液として使用した。

### 2-2. 実験方法

試料のアルコール(液体の場合は $1 cm^3$ 、固体の場合は0.1g)を小型試験管( $10 cm^3$ )にとり、ヘプタン $1 cm^3$ と相間移動触媒の水溶液 $1 cm^3$ を加え、中性および酸性条件下で、超音波洗浄器を用いて攪拌しながら酸化反応を行った(ただしコレステロールおよびコレスタノールはヘプタンに対する溶解度が小さいのでクロロホルムを溶媒として用いた)。反応温度は $25 \pm 0.2$ ℃で行い、 $MnO_4^-$ による赤紫色が消失したときを反応の終点とした。そのため、 $KMnO_4$ は使用したアルコールのモル量より少ないモル量を用いて実験した。反応終了後、溶液からディスポーザルピペットを用いてヘプタン層を分け取り、酸化マンガン(IV)を除去した。ついで、2-1で調製した2,4-ジニトロフェニルヒドラジン溶液 $1 cm^3$ を加え、黄色～橙黄色のフェニ



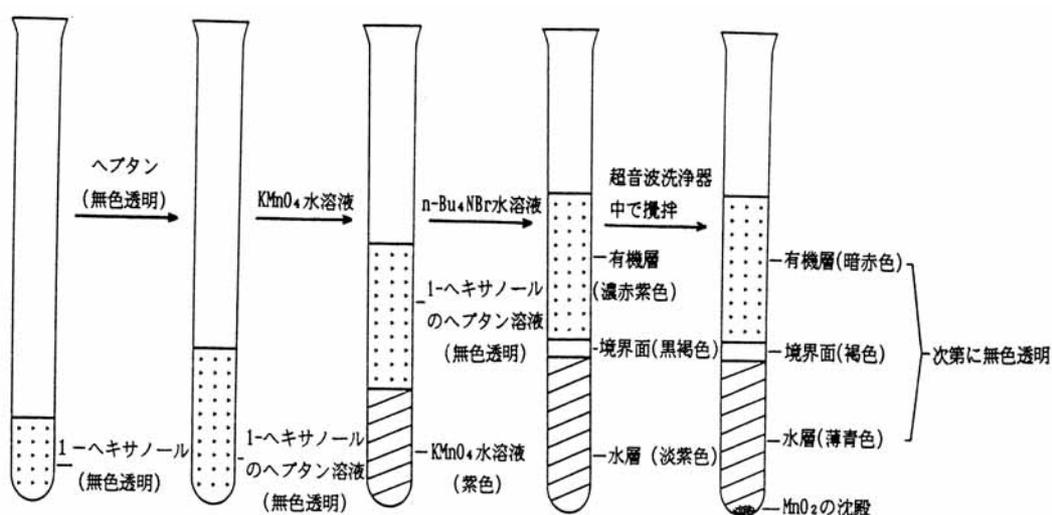
〈図 1〉



〈図 2〉

ルヒドラゾン生成によるカルボニル基の確認を行った<sup>3)</sup>。図1に、過マンガン酸カリウム水溶液と1-ヘキサノールの混合、図2に過マンガン酸カリウム水溶液とヘプタンおよびテトラ n-ブチルアンモニウムブロマイド水溶液を混合したときの様子を示した。図3には、例として1-ヘキサノールの酸化反応をとりあげ反応経過にともなう色調などの変化を示した。

図1と2では、いずれの場合も混合溶液は二層に分離し、 $MnO_4^-$ の色調変化は見られない。一方、図3で、ヘキサノールのヘプタン溶液に過マンガン酸カリウム水溶液を加えてもヘプタン層と水層は分離し色調変化は見られないが、これに、テトラ n-ブチルアンモニウムブロマイド水溶液を加えて振り混ぜるとヘプタン層に  $MnO_4^-$  が溶け込み、有機層(1-ヘキサノールのヘプタン溶液)が水層よりも濃い赤紫色となる。この溶液を振り混ぜていると1-ヘキサノールの酸化反応が進行し、有機層および水層の色が消えて無色透明になってくることが観察される。また、二層の境界面に生成した黒褐色の酸化マンガン( )が沈殿してくることが観察される。なお、過マンガン酸カリウムによる酸化反応は、反応溶液が中性、アルカリ性あるいは酸性かによって、その内容が異なるので<sup>4)</sup>、本研究でも中性と酸性条件での実験を行い比較した。



〈図 3〉

## 2 - 3. 実験結果と考察

### 2 - 3 - 1. 参加反応の進行にともなう反応溶液の色調変化

2 - 2のようにして実験を行うと、いずれのアルコールの場合も  $MnO_4^-$  の色が消失して、二酸化マンガンの褐色沈殿が認められ、アルデヒドあるいはケトンに酸化されることが観察された。表1に、各アルコールの量を一定にし、

中性および酸性条件下で  $\text{MnO}_4^-$  の濃度を変えて反応させたときの溶液の色の消失時間の測定結果を示した。

表1.  $\text{KMnO}_4$ 水溶液の濃度と  $\text{MnO}_4^-$  の色の消失時間の測定結果

アルコール	アルコール のモル数 ( $\times 10^{-3} \text{mol}$ )	液性				
		硫酸酸性				中性
		$\text{KMnO}_4$ 水溶液の濃度( $\times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )				
		1	2	5	10	1
1-ブタノール	11	1.5分	1.5分	1.5分	1.5分	3.3分
1-ペンタノール	9	1.3	1.3	1.5	1.7	19
1-ヘキサノール	7	2.0	2.5	3.0	3.5	32
1-ドデカノール	4.5	0.8	1.0	1.5	2.0	52
2-ブタノール	11	1.0	1.0	1.0	1.5	9
2-ペンタノール	9	1.0	1.5	3.0	3.5	50
3-ペンタノール	9	1.0	1.5	3.0	4.0	50
ベンジルアルコール	9.5	0.3	1.0	1.0	1.0	1.0
2-フェニル エタノール	9	2.0	4.5	4.5	4.5	2.5
1-フェニル エタノール	9	0.2	1.0	1.5	2.0	0.5

反応条件  $\text{KMnO}_4$ 水溶液 :  $1 \text{ cm}^3 (0.01 \sim 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad 1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ mol})$   
 ヘプタン :  $1 \text{ cm}^3$   
 硫酸 :  $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  2滴  
 温度 :  $25 \pm 0.3^\circ \text{C}$

表1から、アルコールの種類によって用いたモル量が異なるので、詳しく比較することはできないが、 $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の過マンガン酸カリウム水溶液を用いた測定結果から、中性のときよりも酸性条件の方が酸化速度が大であり、いずれのアルコールの場合も  $\text{MnO}_4^-$  による紫色の消失時間が短いことが分かる。なお、ベンジルアルコールおよび1-フェニルエタノールのいわゆるベンジル型アルコールでは脂肪族アルコールよりも酸化速度が大きいことが分かる。

相間移動触媒については、いずれのアルコールの場合もテトラ n-ブチルアンモニウムブロマイドを用いた酸化反応の速度が、フェニルトリメチルアンモニウムクロライドおよび市販されているハイアミン(10%(W/V)塩化ベンゼトニウム;逆性セッケン)を用いたときよりも大きいことが分かった。また、ハイアミンの場合は反応液が白濁し、 $\text{MnO}_4^-$ の色調変化の様子が観察しにくいことが分かった。相間移動触媒としてテトラ n-ブチルアンモニウムブロマイドを用いることが適当である。

### 2-3-2. フェニルヒドラゾンの生成によるカルボニル化合物の検出

高校の教科書では、アルデヒドの確認法として銀鏡反応またはフェーリング溶液の還元、ケトンの確認法として、ヨードホルム反応を用いている。本研究では、2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを用いてカルボニル化合物の生成を確認することとした。この確認法を高校化学の授業にとり入れた報告もあり<sup>5)</sup>、実験操作が容易であること、およびこの実験は高校のみならず、大学の低学年用としての教材に供することも考慮し、フェニルヒドラジンによる方

法をとりあげて検討した。表2に、 $MnO_4^-$ の濃度と各アルコールの酸化生成物についてのフェニルヒドラゾン誘導体生成の観察結果を示した。この結果から、 $MnO_4^-$ の濃度が $5 \times 10^{-2} mol \cdot dm^{-3}$ で、酸化の反応時間がおよそ3分の場合、いずれのアルコールも黄色ないし橙黄色の2, 4 ジニトロフェニルヒドラゾン誘導体の沈殿が確認でき、カルボニル化合物に酸化されたことが分かった。

表2.  $KMnO_4$ 水溶液の濃度と酸化生成物のフェニルヒドラゾン生成の観察結果

アルコール	$KMnO_4$ 水溶液濃度( $\times 10^{-2} mol \cdot dm^{-3}$ ) <sup>a)</sup>				沈殿の色
	1	2	5	10	
1-ブタノール	×	△	○	○	黄色
2-ブタノール	×	△	○	○	黄色
1-ペンタノール	×	△	○	○	黄色
2-ペンタノール	×	△	○	○	黄色
3-ペンタノール	×	△	○	○	橙赤色
1-ドデカノール	○	○	○	※	黄色
コレステロール	○	○	※	※	黄色
1-フェニルエタノール	×	△	○	○	橙黄色
2-フェニルエタノール	×	△	○	○	黄色
ベンジルアルコール	×	△	○	○	橙黄色

○：ヒドラゾンの沈殿が直ちに確認できる

△：ヒドラゾンの沈殿が10～30分後に析出する

×：ヒドラゾンの沈殿が確認できない

※：過マンガン酸カリウムの色が残り反応の様子が確認しにくい

a)： $KMnO_4$ 水溶液はいずれの場合も $1 cm^3$ 用いた

### 2-3-3. コレステロールとコレスタノールの酸化反応

コレステロールおよびコレスタノールは常温では水に溶解しない固体のアルコールである。固体のアルコールの酸化実験が教材として取り上げられている例は少ないことから、2-2の方法で過マンガン酸カリウム水溶液による酸化反応を試みた。これらの化合物はヘプタンに対する溶解度が小さいことからクロロホルムを溶媒に用いて実験した。表3に実験結果を示した。

表3.  $KMnO_4$ 水溶液の濃度と $MnO_4^-$ の色の消失時間の測定結果

アルコール	$KMnO_4$ 水溶液の量 ( $cm^3$ )	$KMnO_4$ 水溶液濃度( $\times 10^{-2} mol \cdot dm^{-3}$ )			
		1	2	5	10
コレステロール	1	4分	10分	18分	26分
コレスタノール	1	15分	30分	—	—

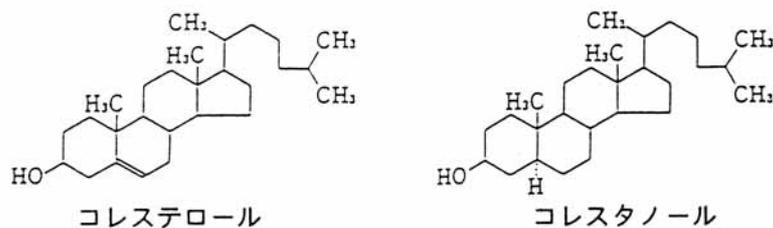
反応条件 アルコール :  $100mg(2.5 \times 10^{-4} mol)$

$KMnO_4$ 水溶液 :  $1 cm^3$

クロロホルム :  $1 cm^3$

硫酸 :  $6 mol \cdot dm^{-3}$  2滴

温度 :  $25 \pm 0.3^\circ C$



コレステロールは二重結合を有していることを考慮しなければならないが、コレスタノールと共に酸化反応が進んだことがわかる。コレステロールの酸化生成物については、はっきりした構造はわからないが、2,4 ジニトロフェニルヒドラゾン法によるカルボニル基の確認を試みた結果、微量の橙赤色の針状結晶の析出が認められた。なお、これらの環状アルコールは脂肪族アルコールよりも酸化され難いことを示している。

### 3. おわりに

アルコール類の酸化剤として、Collins試薬、塩化クロム酸ピリジニウム(PCC)、二クロム酸ピリジニウム(PDC)および二クロム酸カリウムなどが用いられている<sup>6)</sup>。二クロム酸カリウムおよび過マンガン酸カリウムによる第一級アルコール類の酸化では、アルデヒドを経てカルボン酸にまで酸化される。しかし、Collins試薬、PCC、PDCによる第一級アルコール類の酸化では、アルデヒドの生成段階で止まるので、水に溶けにくい、または不溶のアルコール類のこれらの試薬による酸化の実験を計画している。また、二クロム酸カリウムによるアルコール類の酸化の進行は、色調変化が微妙であり、肉眼での観察は容易ではないので、吸収スペクトルを用いる実験を行い、過マンガン酸カリウムによる酸化反応の結果と比較検討することを計画している。

### 参考文献

- 1) 例えば, 藤原鎮男他, 詳説化学IB, 三省堂, p. 64 (1994); 壺村宏他, 化学IB, 啓林館, p. 250 (1993)
- 2) 日本化学会編: “新版化学を楽しくする5分間”, 化学同人 p. 75 (1986)
- 3) フィーザー, 後藤俊夫訳: “有機化学実験”, 丸善, p. 90 (1987)
- 4) 日本化学会編: “実験化学講座”, 17巻, 丸善, p. 17 (1957)
- 5) 伊藤良徳・吉田善雄: 第8回国際化学教育会議資料 4C281fp (1985)
- 6) Francis. A. Carey, 太垣和一郎訳: “有機化学”, 東京化学同人, p. 665 (1989); 日本化学会編: “新実験講座”, 15巻, 丸善, p. 31 (1976); 黒河伸二・友野秀樹: 化学と教育, 42, p. 44 (1994)